

# КИНЕТИКА СУБЛИМАЦИИ СВЕРХЧИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЭНЕРГОЁМКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В. Станкевич

Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина», Снежинск, Россия

## Цель – изучение механизма и кинетики сублимации молекулярных кристаллов энергетических материалов

Для большинства органических веществ характерно протекание сублимационных процессов, как с поверхности, так и в массе [1]. Очевидно, что учёт скорости процессов перехода вещества из твёрдого в газообразное состояние необходим при анализе изменений свойств вещества с течением времени и оценке гарантийных сроков хранения. Параллельно с процессами сублимации могут протекать процессы медленной деструкции материалов как в газовой фазе, так и на поверхности раздела фаз.

С точки зрения классической термодинамики сублимацию вещества на энергетической шкале можно представить, как разность энергии образования твёрдого тела и молекул вещества в газовой фазе. Известно множество методов, позволяющих оценить энергию сублимационного процесса как из первопринципных квантово-химических представлений [2], так и экспериментально на основе физико-химических методов анализа. Причём, теоретические методы, как правило, оценивают идеализированные процессы образования сверхчистых фаз, в то время, как экспериментальные данные содержат в себе информацию о совокупности процессов, протекающих одновременно. Провести идеальный эксперимент, едва ли возможно, так как множество физических параметров системы меняется с течением времени, иногда довольно существенно. Учёт вклада каждого из процессов в общую картину важен при оценке в целом. Поэтому отметим важность анализа различными экспериментальными и теоретическими методами, по возможности, учитывающих максимальное количество переменных.

В данной работе экспериментальными методами определены параметры сублимации сверхчистых молекулярных кристаллов энергетических соединений. В качестве методов измерения использовались прямая и инвертированная гравиметрия, а также масс-спектрометрия. Полученные данные обрабатывались в едином цикле, проводился учёт параметров микроразложения и сублимации. В результате получены значения энергии сублимации и активации, константы скорости сублимации при различных температурах и давлении.

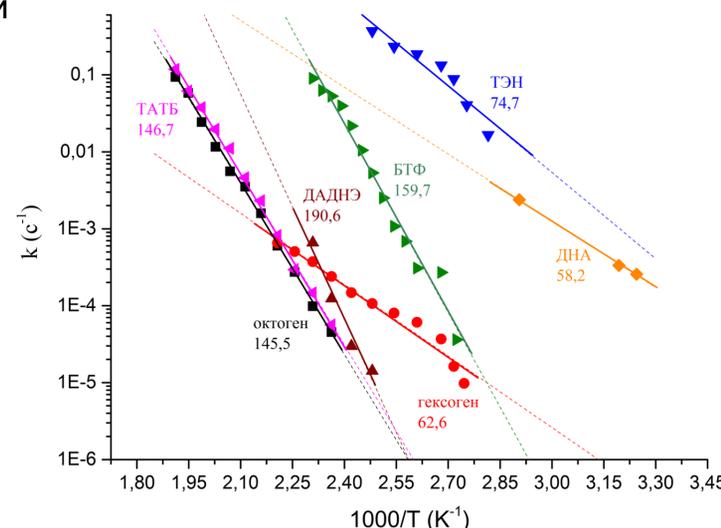
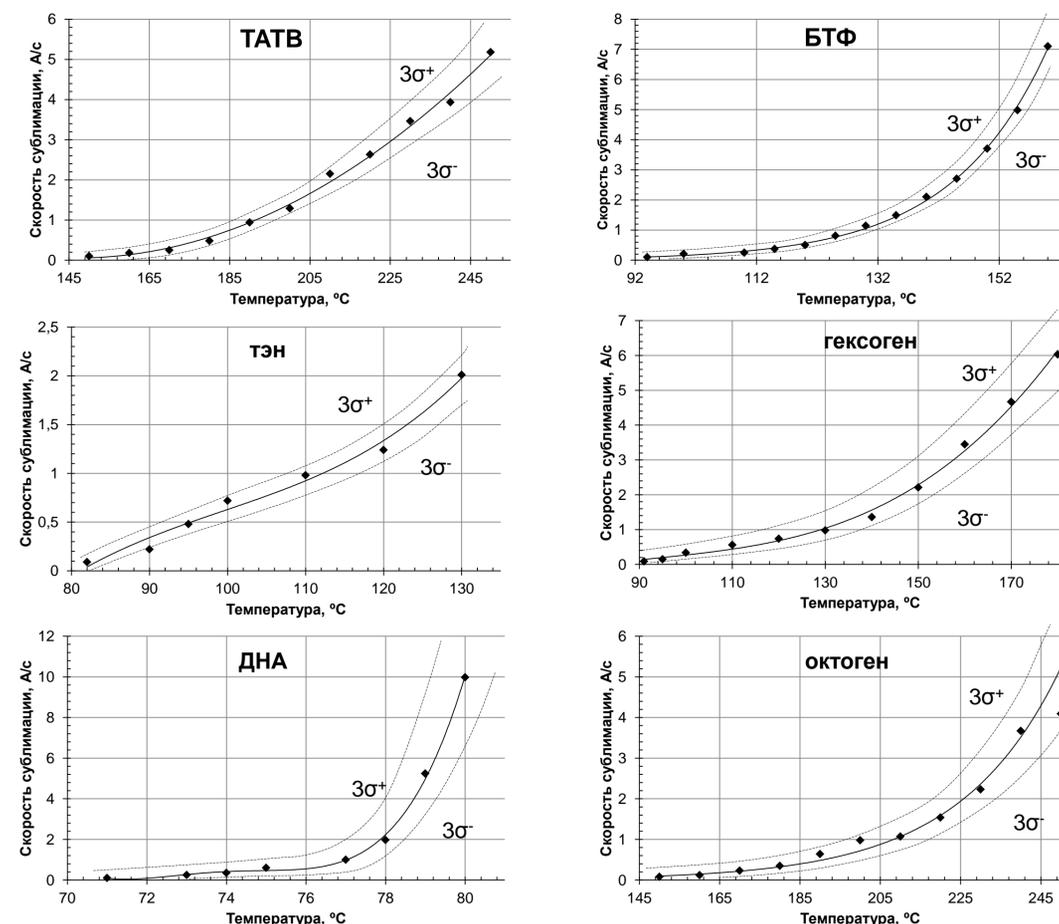
## Коррекцию частоты резонанса гармонического осциллятора [3, 4] с небольшими преобразованиями запишем:

$$V_k = \frac{1}{F_{c1} - F_{c2}} \left( \frac{N_s \rho_s}{\pi \rho_m Z} \right) \left[ \arctan \left( Z \tan \left[ \frac{\pi(F_s - F_{c1})}{F_s} \right] \right) - \arctan \left( Z \tan \left[ \frac{\pi(F_s - F_{c2})}{F_s} \right] \right) \right]$$

$$Z = \left( \frac{\rho_s \mu_s}{\rho_m \mu_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

где  $V_k$  – приведённая скорость кристаллизации (А/с);  $F_{c1}$  – начальная резонансная частота кристалла;  $F_{c2}$  – конечная резонансная частота кристалла;  $F_s$  – номинальная частота ( $6,045 \cdot 10^6$  Гц);  $Z$  – приведённый акустический импеданс;  $N_s$  – частотная постоянная  $1,668 \cdot 10^5$  Гц/см (для кварца  $8,769 \cdot 10^6$ );  $\rho_s$  – плотность материала чувствительного элемента;  $\rho_m$  – плотность вещества.

## Исследование процессов сублимации и кристаллизации различных ЭС (пример процесса)



## Выводы:

Энергия активации процесса сублимации вещества с поверхности тонкого слоя не зависит от давления и температуры. При увеличении давления константа скорости падает, при снижении до глубокого вакуума увеличивается на 2-3 порядка.

При смене механизма с поверхностной на объёмную сублимацию скорость резко возрастает, но и энергия активации такого процесса выше.

[1] Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. М.: Наука, 1981.  
 [2] Сунцова М.А. М.: МГУ, 2018.  
 [3] J.G. Miler and D.I. Dolef, J. Appl. Phys. 39, 5815, 4589 (1968),  
 [4] C. Lu and O. Lewis, J. Appl. Phys. 43, 4385 (1972)